

?	<u>Title:</u>	FR2816623A1: New poly(ethynylene-phenylene-ethynylene-(polysiloxane)silylene) polymers useful as heat-stable plastics [French]												
?	<u>Derwent Title:</u>	New poly(ethynylene-phenylene-ethynylene-(polysiloxane)silylene) polymers useful as heat-stable plastics [Derwent Record]												
?	<u>Country:</u>	FR France	High Resolution											
?	<u>Kind:</u>	A1 Application, First Publication (See also: FR2816623B1)												
?	<u>Inventor:</u>	LEVASSORT CHRISTIAN; JOUSSE FRANCK; DELNAUD LAURENT;												
?	<u>Assignee:</u>	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE France News, Profiles, Stocks and More about this company												
?	<u>Published / Filed:</u>	2002-05-17 / 2000-11-10												
?	<u>Application Number:</u>	FR2000000014460												
?	<u>IPC Code:</u>	IPC-7: C08G 77/52 ;												
?	<u>ECLA Code:</u>	C08G77/52; C08G77/60;												
?	<u>Priority Number:</u>	2000-11-10 FR2000000014460												
?	<u>INPADOC Legal Status:</u>	None Get Now: Family Legal Status Report												
?	<u>Designated Country:</u>	CA EP JP US												
?	<u>Family:</u>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>PDF</th> <th>Publication</th> <th>Pub. Date</th> <th>Filed</th> <th>Title</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>WO0238653A1</td> <td>2002-05-16</td> <td>2001-11-09</td> <td>POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE POLYSILOXENE (SILYLENE)) AND METHODS FOR PREPARING SAME</td> </tr> </tbody> </table>			PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title		WO0238653A1	2002-05-16	2001-11-09	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE POLYSILOXENE (SILYLENE)) AND METHODS FOR PREPARING SAME
PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title										
	WO0238653A1	2002-05-16	2001-11-09	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE POLYSILOXENE (SILYLENE)) AND METHODS FOR PREPARING SAME										

	US20040024163A1	2004-02-05	2003-05-02	Poly (ethynylene phenylene ethynylene polysiloxene (silylene)s) and methods for preparing same
	US6872795	2005-03-29	2003-05-02	Poly (ethynylene phenylene ethynylene polysiloxene(silylene)) and methods for preparing same
	JP2004514005T2	2004-05-13	2001-11-09	
	FR2816623B1	2002-12-20	2000-11-10	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE POLYSILOXENE (SILYLENE)) ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION
	FR2816623A1	2002-05-17	2000-11-10	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE POLYSILOXENE (SILYLENE)) ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION
	EP1355974A1	2003-10-29	2001-11-09	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE POLYSILOXENE (SILYLENE)) AND METHODS FOR PREPARING SAME
	CA2428104AA	2002-05-16	2001-11-09	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE POLYSILOXENE (SILYLENE)) AND METHODS FOR PREPARING SAME
8 family members shown above				

Other
Abstract
Info

None

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 816 623

(21) N° d'enregistrement national :

00 14460

(51) Int Cl⁷ : C 08 G 77/52

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 10.11.00.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère scientifique technique et industriel — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 17.05.02 Bulletin 02/20.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : LEVASSORT CHRISTIAN, JOUSSE FRANCK et DELNAUD LAURENT.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVATOME.

(54) POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE POLYSILOXENE (SILYLENE)) ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION.

(57) Polymères thermostables de poly (éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène (silylène)) de préférence de masse moléculaire déterminée portant éventuellement en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne.

Procédés de préparation de ces polymères, produits durcis obtenus par traitement thermique de ces polymères, et matrices pour composites comprenant ces polymères.

FR 2 816 623 - A1



**POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE
POLYSILOXENE(SILYLENE))
ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION**

5

DESCRIPTION

La présente invention a trait à des polymères de poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)).

10 La présente invention concerne, en particulier, à des poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)) de faible viscosité, de préférence de masse moléculaire déterminée.

15 L'invention a trait, en outre, à des procédés de préparation desdits polymères et aux produits durcis susceptibles d'être obtenus par traitement thermique desdits polymères. Les polymères selon l'invention peuvent notamment être utilisés dans des matrices pour composites.

20 Le domaine technique de la présente invention peut être défini comme celui des plastiques thermostables, c'est-à-dire des polymères pouvant résister à des températures élevées pouvant atteindre par exemple jusqu'à 600°C.

25 Les besoins industriels en de tels plastiques thermostables ont énormément augmenté dans les dernières décennies en particulier dans le domaine électronique et aérospatial.

30 De tels polymères ont été développés pour remédier aux défauts des matériaux précédemment utilisés dans des applications similaires.

En effet, on sait que les métaux tels que le fer, le titane et l'acier sont thermiquement très résistants, mais ils sont lourds. L'aluminium est léger mais peu résistant à la chaleur à savoir jusqu'à 5 environ 300°C. Les céramiques telles que le SiC, le Si₃N₄ et la silice sont plus légères que les métaux et très résistantes à la chaleur mais elles ne sont pas moulables. C'est la raison pour laquelle de nombreux plastiques ont été synthétisés qui sont légers, 10 moulables et ont de bonnes propriétés mécaniques ; ce sont pour l'essentiel des polymères à base de carbone.

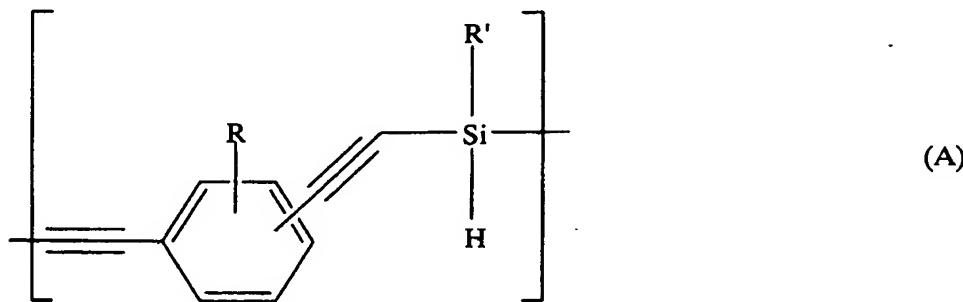
Les polyimides ont la plus haute résistance à la chaleur de tous les plastiques avec une température de déformation thermique de 460°C, cependant ces composés 15 qui sont répertoriés comme étant les plus stables connus actuellement sont très difficiles à mettre en oeuvre. D'autres polymères tels que les polybenzimidazoles, les polybenzothiazoles et les polybenzoxazoles ont une résistance à la chaleur 20 encore supérieure à celle des polyimides mais ils ne sont pas moulables et ils sont inflammables.

Les polymères à base de silicium tels que les silicones ou les carbosilanes ont également été très étudiés. Ces derniers tels que les composés de 25 poly(sylylène éthynylène) sont généralement utilisés en tant que précurseurs de céramique de type carbure de silicium SiC, composés de réserve et matériaux conducteurs.

Il a été montré récemment dans le document [4] que 30 le poly[(phényl silylène) éthynylène-1,3-phénylène éthynylène] (ou MSP) préparé par un procédé de synthèse

impliquant des réactions de polymérisation par déhydrocouplage entre le phénylsilane et le m-diéthynylbenzène présentait une stabilité thermique remarquablement élevée. Cela est confirmé dans le 5 document [1] qui met en évidence de manière plus générale les excellentes propriétés de stabilité thermique des poly(silylène éthynylène phénylène éthynylène) qui comportent un motif répétitif représenté par la formule suivante (A) :

10



15

La synthèse des polycarbosilanes comportant une fonction silane et un diéthynylbenzène par des procédés classiques à catalyseurs métalliques conduit à des polymères de faible pureté contenant des traces importantes de catalyseur métalliques nuisant grandement à leurs propriétés thermiques.

20

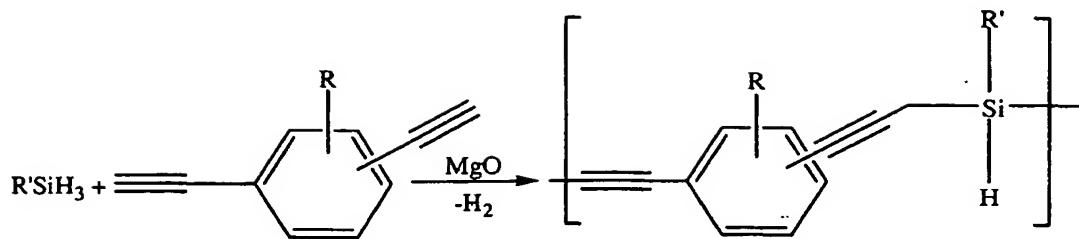
D'autres procédés de synthèse améliorés sont présentés dans le document [2] : il s'agit de synthèses catalysées par du palladium mais qui ne s'appliquent en fait qu'à un nombre très limité de polymères spécifiques dans lesquelles le silicium porte par exemple deux groupes phényle ou méthyle.

En particulier, on notera que les composés dont le motif répétitif a été décrit plus haut par la formule

(A) ne peuvent pas être synthétisés par ce procédé. Or, il se trouve que les liaisons SiH de tels composés particulièrement difficiles à obtenir sont très intéressantes puisqu'elles sont extrêmement réactives 5 et peuvent donner lieu à de multiples réarrangements et réactions.

Un autre procédé de déhydrocouplage croisé de silanes avec des alcynes en présence d'un système catalytique à base de chlorure de cuivre et d'une amine 10 est décrit dans le document [3]. Ce procédé est cependant également limité à quelques polymères et aboutit à des composés dont la structure est partiellement réticulée et le poids moléculaire moyen en masse très élevé (10^4 à 10^5). Ces défauts structuraux 15 affectent gravement aussi bien les propriétés de solubilité que les propriétés thermiques de ces polymères.

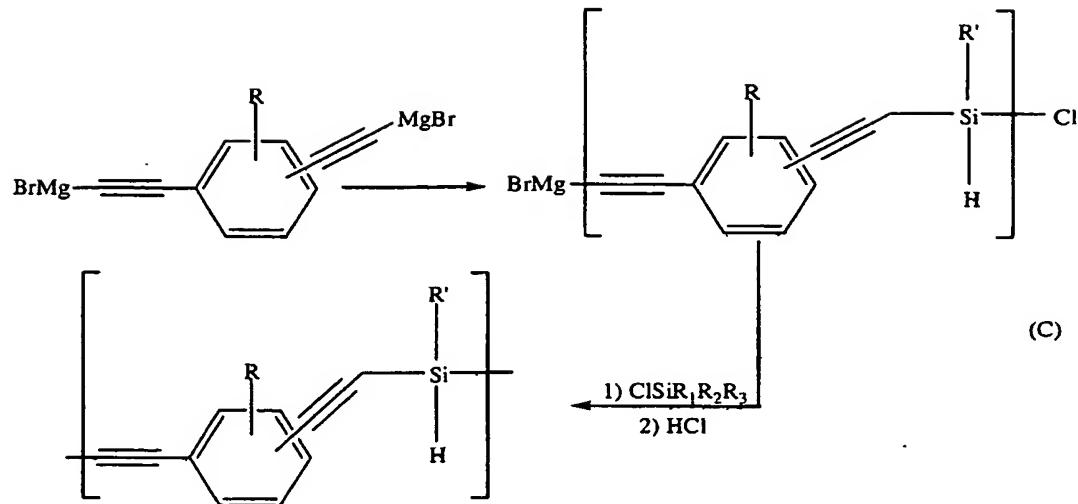
Un autre procédé de synthèse visant à remédier aux inconvénients des procédés décrits ci-dessus, et à 20 préparer des composés purs, sans traces de métaux, et aux propriétés, notamment de stabilité thermique, excellentes et bien définies a été proposé dans le document [4] déjà mentionné ci-dessus. Ce procédé permet essentiellement la synthèse des composés de formule (A) 25 ci-dessus dans laquelle le silicium porte un atome d'hydrogène. Le procédé selon [4] est une polycondensation par déshydrogénéation d'un hydrosilane fonctionnalisé avec un composé de type diéthynyle en présence d'un oxyde métallique tel que MgO selon le 30 schéma réactionnel (B) suivant :



Ce procédé conduit à des polymères faiblement
 5 réticulés avec, comme représenté plus haut, une excellente stabilité thermique, mais dont la distribution en masse est cependant très large.

Dans une autre publication plus récente [1], les mêmes auteurs ont préparé une série de polymère
 10 comportant le motif -Si(H)-C≡C- par le procédé (B) et par un autre procédé plus avantageux, impliquant la réaction de condensation de dichlorosilane et de réactifs organomagnésiens puis la réaction du produit obtenu avec un monochlorosilane suivi d'une hydrolyse
 15 selon le schéma réactionnel suivant (C) :

6

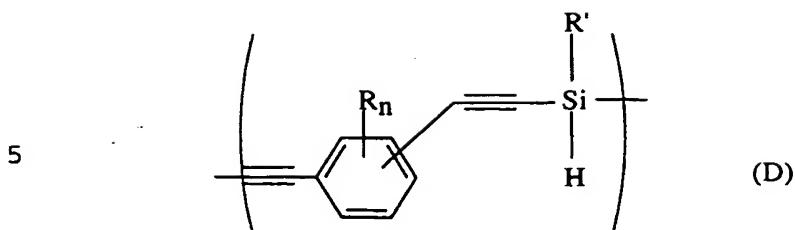


Au contraire du procédé (B), le procédé (C) permet d'obtenir des polymères sans défauts structuraux avec 5 de bons rendements et une faible distribution des masses.

Les composés obtenus par ce procédé sont parfaitement purs et présentent des propriétés thermiques parfaitement caractérisées. Ce sont des 10 polymères thermodurcissables.

Ce document divulgue également la préparation des polymères mentionnés ci-dessus renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de SiC.

Un brevet relatif à des polymères comprenant le 15 motif répétitif très général (D) :



10 dans laquelle R et R' concernent de nombreux groupes connus en chimie organique, a été accordé aux auteurs des documents [1] et [4], il s'agit du document EP-B1-0 617 073 (correspondant au brevet américain US-A-5,420,238).

15 Ces polymères sont préparés essentiellement par le procédé du schéma (C) et éventuellement par le procédé du schéma (B), et ils présentent une masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 1 000 000. Ce document décrit également des produits durcis à base de ces polymères et leur préparation par un traitement thermique. Il est 20 indiqué que les polymères de ce document peuvent servir en tant que polymère thermostable, polymère résistant au feu, polymère conducteur, matériau pour éléments électroluminescents. En fait, il apparaît que de tels polymères sont essentiellement utilisés comme 25 précurseurs organiques de céramiques.

30 L'excellente stabilité thermique des polymères préparés notamment dans le document EP-B1-0 617 073 les rend susceptibles de constituer la résine formant la matrice organique de matériaux composites thermostables à matrices organiques.

De nombreuses techniques de réalisation de composites existent.

D'une façon très générale, les différents procédés font appel à des techniques d'injection, (notamment 5 RTM), ou à des techniques de compactage de préimprégné.

Les préimprégnés sont des demi-produits, de faible épaisseur, constitués de fibres imprégnées de résine. Les préimprégnés qui sont destinés à la réalisation de structures composites hautes performances, contiennent 10 au moins 50% de fibre en volume.

Aussi, lors de la mise en oeuvre, la matrice devra présenter une faible viscosité pour pénétrer la nappe renforçante et imprégner correctement la fibre afin d'éviter sa distorsion et lui conserver son intégrité. 15 Les fibres de renforcement sont imprégnées soit par une solution de résine dans un solvant approprié, soit par la résine pure à l'état fondu, c'est la technique dite du "hot melt". La technologie de fabrication des préimprégnés à matrice thermoplastique est gouvernée de 20 manière importante par la morphologie des polymères.

Le moulage par injection est un procédé qui consiste à injecter la résine liquide dans le renfort textile positionné au préalable dans l'empreinte constituée par le moule et le contre-moule. Le 25 paramètre le plus important est la viscosité qui doit se situer entre 100 et 1000 mPa.s à la température d'injection qui est généralement de 50 à 250°C.

Pour ces deux techniques, la viscosité est donc le paramètre critique qui conditionne l'aptitude du 30 polymère à être mis en oeuvre.

Or, les polymères amorphes correspondent à des macromolécules dont la structure squelettique est totalement désordonnée. Ils sont caractérisés par leur température de transition vitreuse (Tg) correspondant 5 au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Au-delà de la Tg, les thermoplastiques se caractérisent toutefois par une grande résistance au fluage.

Les polymères préparés dans le document EP-B1-0 617 073 sont des composés qui se présentent 10 sous forme de poudre. Les inventeurs ont pu montrer, en reproduisant les synthèses décrites dans ce document que les polymères préparés produiraient des températures de transition vitreuse voisines de 50°C.

Avant cette température, la viscosité du polymère 15 est infinie et au-delà de cette température, la viscosité décroît au fur et à mesure que la température est augmentée.

Cependant, cette chute de viscosité n'est pas suffisante pour que le polymère puisse être mis en 20 oeuvre par des procédés classiquement utilisés dans le monde des composites tels que RTM et préimprégnation déjà décrits plus haut.

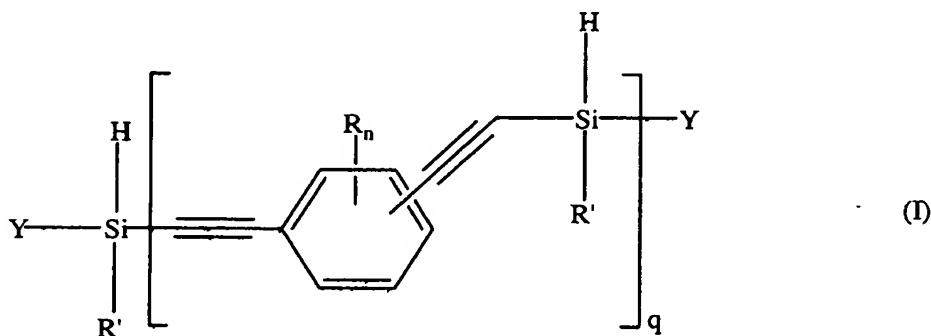
Il existe donc un besoin pour un polymère de structure analogue à ceux décrits dans le brevet 25 EP-B1-0 617 073, c'est-à-dire présentant toutes leurs propriétés avantageuses, notamment la stabilité thermique mais dont la viscosité soit suffisamment faible pour qu'ils puissent être mis en oeuvre, manipulables, "processables" à des températures par 30 exemple de 100 à 120°C qui sont les températures

couramment utilisées dans les techniques d'injection ou d'imprégnation.

Le but de l'invention est de fournir des polymères qui répondent entre autres à ces besoins qui ne 5 présentent pas les défauts, inconvénients, limitations et désavantages des polymères de l'art antérieur tel que représenté en particulier par le document EP-B1-0 617 073, et qui résolvent les problèmes de l'art antérieur.

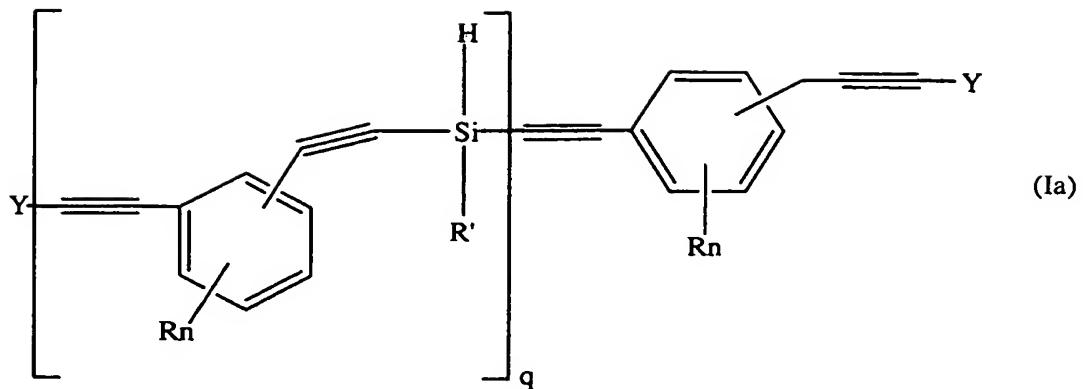
10 Le but de l'invention est encore de fournir un procédé qui permette de préparer lesdits polymères.

Ce but, et d'autres encore sont atteints conformément à l'invention par un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène 15 polysiloxène(silylène)), ledit polymère répondant à la formule (I) suivante :



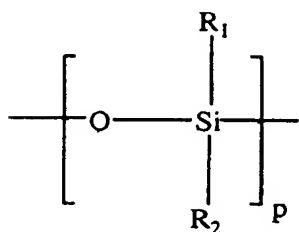
20 ou à la formule (Ia) suivante :

11



5 dans lesquelles le groupe phénylène du motif répétitif
 10 central peut être dans la forme o, m ou p ; R
 représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et
 I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1
 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de
 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle,
 15 propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant
 de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy,
 propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de
 carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy
 20 ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe
 phenoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié)
 ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe
 cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels
 que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle
 ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle,
 propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué
 par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de
 carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino,
 éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe

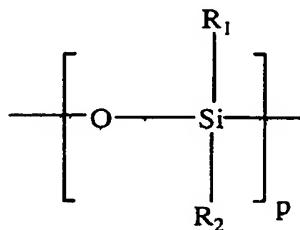
silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ($-\text{Si}_2\text{H}_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone 5 de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino 10 substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 et q est un nombre entier de 1 à 40 ; R' représente



15 dans laquelle p est un nombre entier de 1 à 40 et R₁ et R₂ qui peuvent être identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, 20 un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, 25 un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes

de carbone de R_1 et R_2 pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R ; Y représente un atome d'halogène, un atome d'hydrogène ou groupe issu d'un agent limiteur de chaîne.

Les polymères selon l'invention ont une structure sensiblement analogue à celle des polymères du document EP-B1-0 617 073 à l'exception fondamentale, toutefois, du fait que l'atome de silicium des groupements silylènes porte, d'une part, un atome d'hydrogène et, d'autre part, un substituant particulier, qui est de manière spécifique un groupe polysiloxène



De préférence, R_1 et R_2 sont identiques. De préférence, en outre, ils représentent un groupe alkyle de 1 à 20 C, de préférence encore un groupe méthyle.

Il a été constaté que du fait de la présence de ce groupe spécifique, le polymère selon l'invention possédait intrinsèquement une faible viscosité, à savoir une viscosité généralement inférieure à 100 mPa.s à 140°C.

Cette faible viscosité est obtenu, fondamentalement, grâce au groupe polysiloxène, quelle que soit la nature du groupe Y, en particulier il n'est pas obligatoire que Y soit un groupe issu d'un agent 5 limiteur de chaîne.

En effet, l'influence du groupe spécifique polysiloxène est telle que la faible viscosité est obtenue quelle que soit la longueur de la chaîne du polymère.

10 Il est à noter que nulle part dans l'art antérieur, ne sont décrits des polymères ayant la structure spécifique selon l'invention et, qu'en outre, aucune relation n'a jamais été établie entre la présence des groupes spécifiques polysiloxène et la 15 viscosité, et à fortiori, l'obtention d'une faible viscosité.

Les polymères selon l'invention peuvent, en outre, également se différencier des polymères du document EP-B1-0 610 073, du fait de la présence en bout de 20 chaîne de groupes Y issus d'un agent limiteur de chaîne.

Cette ou ces différence(s) structurale(s) n'a(n'ont) que très peu d'influence sur les propriétés avantageuses de ces polymères en particulier les 25 propriétés de stabilité thermique du polymère qui ne sont quasiment pas affectées.

Par contre, la présence des groupes spécifiques polysiloxènes, mentionné ci-dessus, a pour effet que le polymère (I) ou (Ia), selon l'invention, a des 30 propriétés rhéologiques parfaitement définies et modulables.

En outre, si le groupe Y est un groupe issu d'un limiteur de chaîne, la présence en bout de chaîne de ce groupe aura précisément pour effet que le polymère de formule (I) ou (Ia) aura une longueur et donc une masse moléculaire déterminées, parfaitement définies à l'instar de ses propriétés rhéologiques.

Y peut être H ou un atome d'halogène, tel que Cl, I, Br ou I, de préférence Cl, ou un autre d'hydrogène.

Y peut être aussi un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne.

La nature du groupe Y dépend de la nature de l'agent limiteur de chaîne dont il est issu, Y pourra, dans le cas des polymères de formule (I), représenter un groupe de formule (II) :

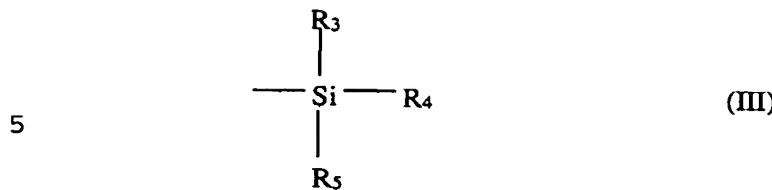
15



dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

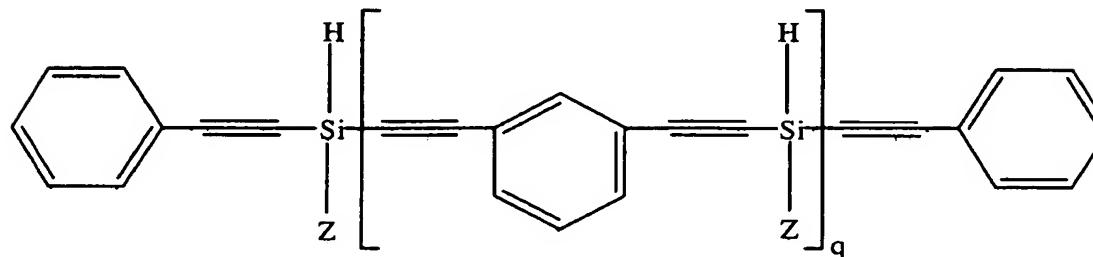
Ou alors Y pourra, dans le cas des polymères de formule (Ia), représenter un groupe de formule (III) :

16

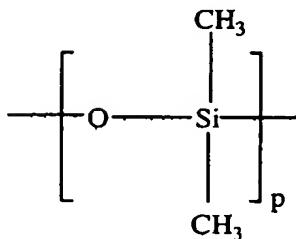


10 dans laquelle R_3 , R_4 et R_5 qui peuvent être identiques ou différents ont la même signification que R , déjà donnée ci-dessus.

Un polymère particulièrement préféré de formule (I) selon l'invention répond à la formule suivante :

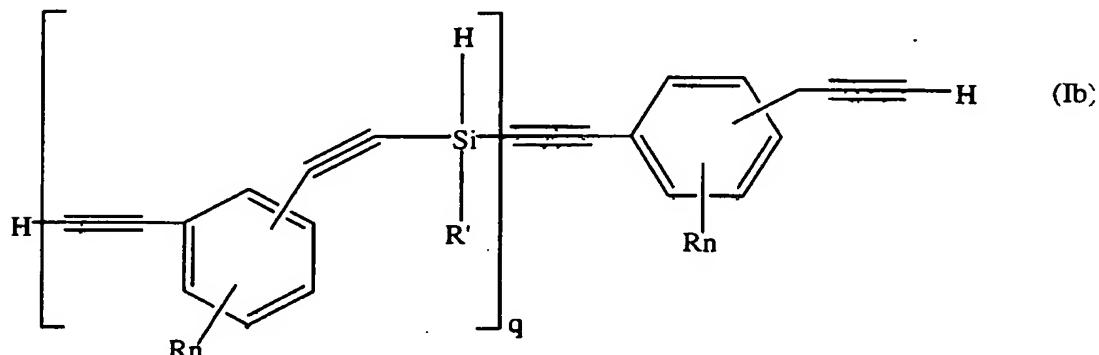


15 où Z est



q est un nombre entier de 1 à 40, par exemple de 10, et où p est un nombre entier de 1 à 40.

L'invention a également trait à des polymères, de préférence des polymères de masse moléculaire déterminée, susceptibles d'être obtenus par hydrolyse des polymères de formule (Ia), dans lequel Y est un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne, et répondant à la formule (Ib) suivante :



10

dans laquelle R, R', R'', n et q ont la signification déjà donnée ci-dessus.

La masse moléculaire des polymères (I) et (Ia) 15 selon l'invention est, dans le cas où le groupe Y est un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne, parfaitement définie et la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire peut être facilement contrôlée par des ajouts dosés de limiteur de chaîne dans le mélange 20 réactionnel se reflétant par des proportions variables de groupe Y dans le polymère.

Ainsi, selon l'invention le rapport molaire des groupes Y (limiteurs de chaîne) de bout de chaîne aux

motifs répétitifs éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène) est-il généralement de 0,01 à 1,5. De préférence, ce rapport est de 0,25 à 1.

De même selon l'invention, la proportion molaire 5 des groupes Y (limiteurs de chaîne) de bout de chaîne est généralement de 1 à 60 et de préférence de 20 à 50% du polymère de formule (I) ou (Ia).

La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères (I), (Ia) et (Ib), selon l'invention, dans le 10 cas général, est généralement de 400 à 1 000 000 et leur masse moléculaire moyenne en poids est généralement de 400 à 1 000 000.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères (I), (Ia) et (Ib), selon l'invention, dans le 15 cas où Y est un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne, et qui est alors parfaitement définie, est généralement de 400 à 50 000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 100 000.

Ces masses étant déterminées par chromatographie 20 par perméation de gel (GPC) à partir d'un étalonnage polystyrène.

La viscosité du polymère selon l'invention, comme on l'a indiqué ci-dessus, est faible, c'est-à-dire qu'elle se situe, par exemple, dans la plage de 0,1 à 25 500 mPa.s pour des températures de 50 à 150°C, et ce quelle que soit la masse moléculaire du polymère, c'est-à-dire sans qu'il soit nécessaire de faire appel à un groupe Y issu d'un agent limiteur de chaîne.

En effet, la faible viscosité est due aux groupes 30 spécifiques polysiloxènes portés par le silicium.

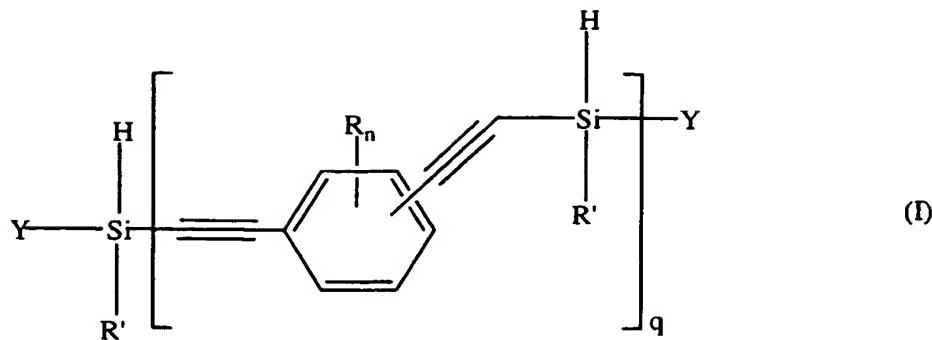
Si l'on veut encore mieux définir la viscosité du polymère, on peut y parvenir grâce à la maîtrise de sa masse moléculaire. En effet, avantageusement, du fait de la présence de groupes Y issus d'un agent limiteur 5 de chaîne, la masse moléculaire se situe généralement dans la gamme avantageuse précitée, ce qui permet de maîtriser, en outre, parfaitement la viscosité des polymères, qui est de toute façon déjà suffisamment basse, du fait de la présence des groupes polysiloxène, 10 pour les applications voulues.

La viscosité dépend, en outre, de la nature des groupements portés par les cycles aromatiques.

Selon l'invention, il est ainsi possible de modifier à volonté en fonction des contraintes 15 technologiques de mise en oeuvre du composite, la viscosité du polymère.

La viscosité est par ailleurs liée à la température de transition vitreuse (Tg). La température de transition vitreuse des polymères selon l'invention 20 sera donc généralement de -250 à +10°C.

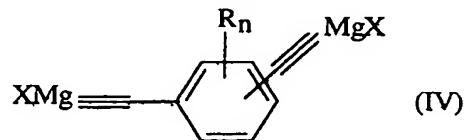
L'invention concerne en outre un premier procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)), de préférence de masse moléculaire déterminée, portant 25 éventuellement en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I) suivante :



5 dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif
 dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif
 central peut être dans la forme o, m ou p, et R, R', Y,
 et q ont la signification déjà donnée
 ci-dessus.

Ledit procédé comprenant la réaction d'un réactif
 de Grignard de formule générale (IV) :

10

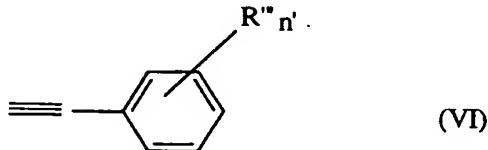


15 dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la
 forme o, m ou p, et R, et n ont la signification
 indiquée ci-dessus pour la formule (I), et X représente
 un atome d'halogène tel que Cl Br ou I, éventuellement
 en mélange avec un agent limiteur de chaîne de
 20 formule :

Y - MgX (V)

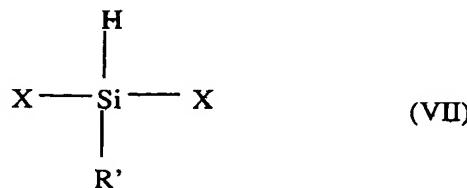
X ayant la signification déjà donnée ci-dessus, et Y est un groupe choisi parmi les groupes de formule :

5



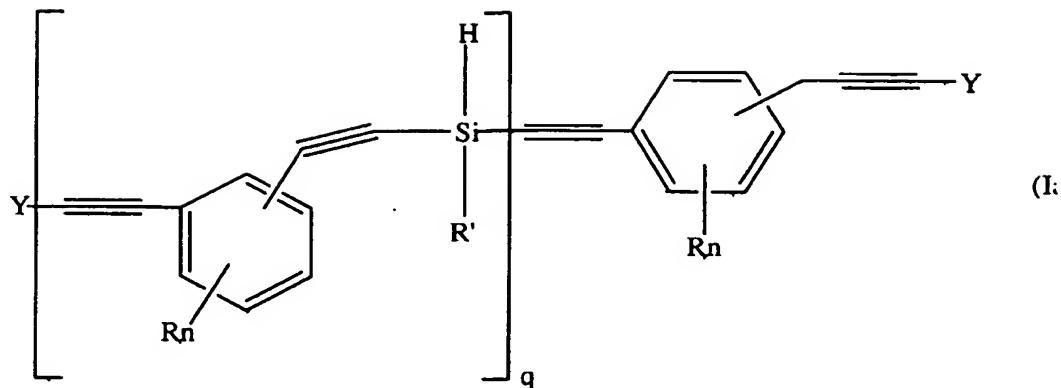
10 dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier ;
 avec un dihalogénure (dihalogénosilane) de formule générale (VII) :

15



20 dans laquelle R', et X ont la signification déjà indiquée ci-dessus, en présence d'un solvant aprotique, une étape éventuelle de traitement du produit de réaction des composés (IV) et (VII), dans le cas où la réaction n'implique pas d'agent limiteur de chaîne avec 25 un monohalogénosilane, puis une étape d'hydrolyse pour donner le polymère final de formule (I).

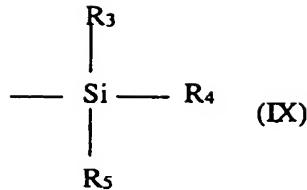
Une variante du premier procédé selon l'invention permet de préparer un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)) de formule 30 (Ia) :



5 dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m, ou p, et R, R', Y, p (de R') q et n ont la signification déjà donnée ci-dessus ; ledit procédé comprenant la réaction d'un réactif de GRIGNARD de formule générale (IV) ci-dessus, et d'un dihalogénure de formule générale (VII), déjà indiquée plus haut, éventuellement en mélange avec un
10 agent limiteur de chaîne de formule :



15 dans laquelle x a déjà été défini plus haut et y est choisi parmi les groupes de formule :

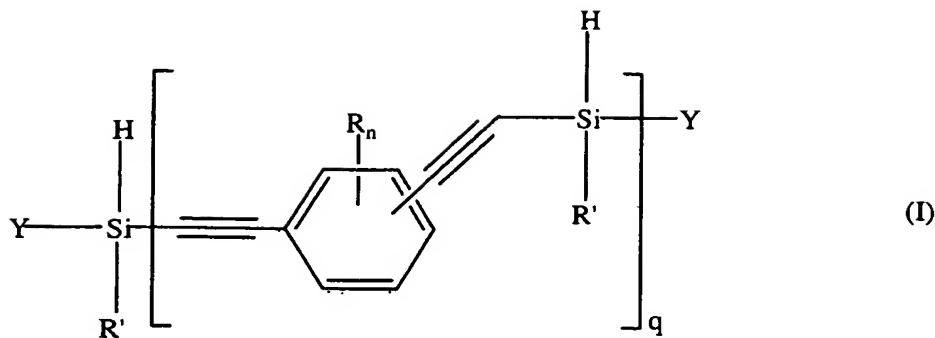


10 dans laquelle R_3 , R_4 et R_5 identiques ou différents, ont la signification déjà donnée ci-dessus, et en présence d'un solvant aprotique, pour donner le polymère final de formule (Ia).

15 Le premier procédé de l'invention, dans cette variante et dans le cas où Y est un groupe issu d'un limiteur de chaîne, peut, en outre, également, comprendre une étape finale d'hydrolyse pour donner le polymère de formule (Ib) déjà mentionnée ci-dessus.

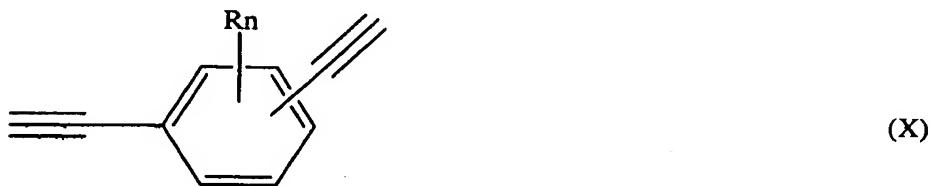
20 L'invention concerne également un second procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)), de préférence de masse moléculaire déterminée, portant éventuellement en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I) suivante :

24



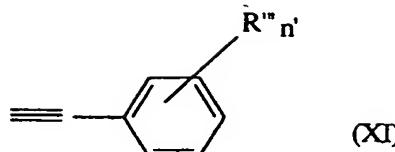
5 dans laquelle le groupe phényle du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p, et R, et R', Y, n, q et p (de R') ont la signification déjà donnée ci-dessus.

Ledit procédé comprenant la réaction d'un composé de formule (X) :



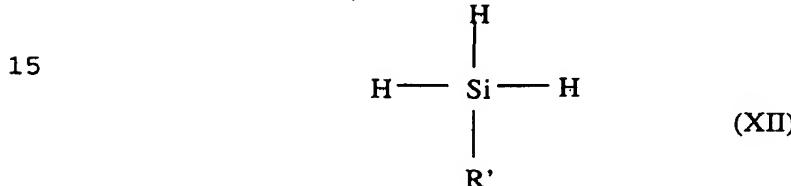
10

15 dans laquelle le groupe phényle peut être dans la forme o, m, ou p et R et n ont la signification déjà indiquée ci-dessus pour la formule (I), éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne de formule (XI) :



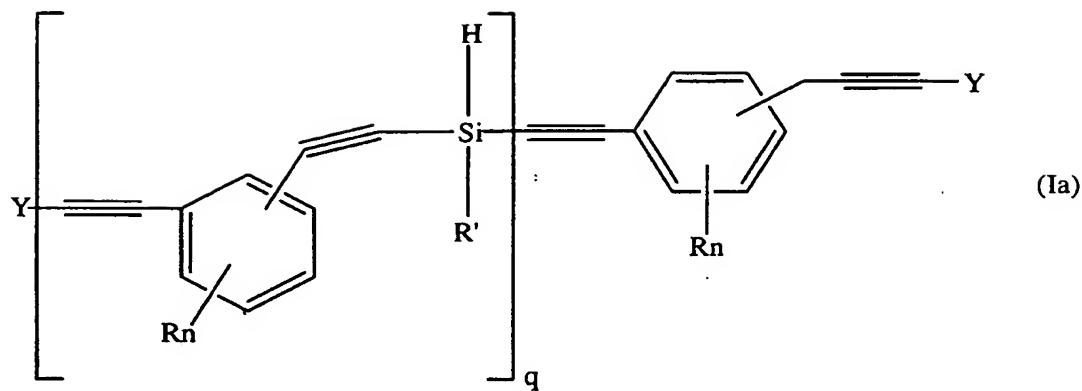
5

10 dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier avec un composé de formule (XII) :

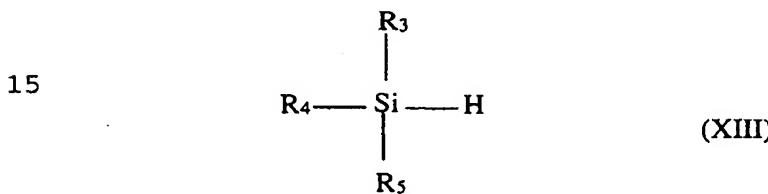


20 dans laquelle R' a la signification déjà mentionnée ci-dessus, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé final de formule (I).

Une variante du second procédé selon l'invention permet de préparer un polymère de poly(éthynylène 25 phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)), de préférence, de masse moléculaire déterminée, portant éventuellement en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, de formule (Ia) :



5 dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif
 10 central peut être dans la forme, o, m ou p, et R, R',
 Y, q, n, et p ont la signification déjà donnée
 15 ci-dessus ; ledit procédé comprenant la réaction d'un
 composé de formule (X) déjà mentionné ci-dessus, avec
 éventuellement en mélange avec un agent limiteur de
 20 chaîne (monohydrosilane) de formule (XIII) :



20 dans laquelle R₃, R₄ et R₅ identiques, ou différents ont
 la signification déjà donnée ci-dessus, en présence
 d'un oxyde de métal basique pour donner le composé
 final de formule (Ia).

Le second procédé de l'invention, dans cette variante peut, en outre, comprendre une étape finale d'hydrolyse pour donner le polymère de formule (Ib) déjà mentionné ci-dessus.

5 Selon l'invention, la présence, en tant que substituant, sur l'atome de silicium des groupements silylènes, d'un groupe polysiloxène, confère, de manière surprenante, aux polymères, selon l'invention, une viscosité faible et, en outre, parfaitement 10 maîtrisée, si Y est un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne, en d'autres termes, les polymères selon l'invention ont dans tous les cas d'excellentes propriétés rhéologiques.

En outre, avantageusement, selon l'invention, et 15 de manière surprenante, le contrôle des masses des polymères de formule (I), (Ia) et (Ib) peut être obtenu par ajout dans le milieu réactionnel d'une espèce réactive encore appelée agent limiteur de chaîne qui vient bloquer la réaction de polymérisation sans 20 affecter le rendement global de la réaction.

Cette espèce réactive est généralement un analogue de l'un des réactifs principaux, mais qui ne porte qu'une seule fonction permettant le couplage. Lorsque 25 cette espèce est introduite dans la chaîne du polymère, la croissance est arrêtée.

En effectuant des ajouts dosés de limiteur de chaîne, on peut selon l'invention facilement contrôler la longueur du polymère et par voie de conséquence, sa viscosité ; bien que, et nous insistons de nouveau sur 30 ce fait, la viscosité faible du polymère, selon

l'invention, soit déjà obtenue, grâce aux groupes polysiloxène.

Le principe fondamental aussi bien du premier procédé selon l'invention que du second procédé selon 5 l'invention, dans sa forme de réalisation avantageuse, à savoir le contrôle de la masse moléculaire et donc de la viscosité du polymère par ajout au mélange réactionnel d'un agent limiteur de chaîne est identique.

10 Le même principe pourrait s'appliquer avec de légères adaptations aux autres procédés de synthèse possibles pour les polymères de formule (I) ou (Ia).

Que ce soit dans le premier procédé ou dans le second procédé dans leurs formes de réalisation 15 avantageuses, la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire et par voie de conséquence sa viscosité sont en corrélation directe avec le pourcentage molaire d'agent limiteur de chaîne. Ce pourcentage molaire est défini par le rapport en mole de l'agent limiteur de 20 chaîne sur le total des moles d'agent limiteur de chaîne et de composés diacétylénique de formule (IV) ou $(X) \times 100$. Ce pourcentage peut aller de 1 à 60 %, de préférence de 20 à 50%.

Il n'existait dans la littérature aucune 25 indication relative à l'influence sur la viscosité des groupes polysiloxène. Il n'existait, en outre, en particulier dans les documents cités plus haut, aucune indication relative au contrôle, à la maîtrise, des masses moléculaires des polymères du type poly(silylène 30 éthynylène) et a fortiori il n'y avait dans les documents de l'art antérieur aucune mention d'une

relation liant la distribution des masses moléculaires aux viscosités de ces polymères.

Ainsi donc, le fait de choisir d'introduire, avantageusement, un limiteur de chaîne dans le mélange 5 de synthèse des polymères afin d'en contrôler la masse moléculaire n'est ni divulgué ni suggéré dans l'art antérieur.

Dans le cas du procédé de synthèse mettant en jeu un oxyde métallique tel qu'il est décrit dans les 10 documents [1], [4] et le brevet EP-B1-0 617 073 et qui correspond sensiblement au second procédé de préparation selon l'invention, la masse moléculaire est liée au degré d'activation du catalyseur [4]. Celui-ci étant fortement hygroscopique, il est très difficile de 15 prévoir les masses moléculaires a priori. Moins le catalyseur est activé et plus les masses sont faibles, mais cette baisse s'accompagne d'une baisse significative du rendement de la réaction de polymérisation. Par ailleurs, la distribution peut 20 s'avérer si large que plusieurs fractions de masse différentes peuvent être isolées par fractionnement sélectif.

Dans le cas de la synthèse par voie magnésienne décrite dans le document [1] et le brevet susmentionné 25 et qui correspond sensiblement au premier procédé de préparation selon l'invention, il est bien évident que les masses moléculaires seront gouvernées par la nature et la quantité de solvant de même que par la température de réaction. Cependant, ces paramètres sont 30 très délicats à optimiser, et ne permettent pas de faire varier de façon significative la gamme de masse.

Par ailleurs, la baisse des masses s'accompagne inéluctablement d'une importante baisse de rendement de la réaction. Enfin, la distribution des masses est également influencée par la stoechiométrie de la 5 réaction. Dans le cas de la synthèse par voie magnésienne, ce paramètre ne sera pertinent que si l'un des deux réactifs est en très large excès, ce qui aura pour conséquence de fortement limiter le rendement.

10 Selon l'invention, avantageusement, et de manière surprenante, on ne joue sur aucun des paramètres de synthèse cités ci-dessus et l'on adopte une stratégie de synthèse totalement différente en utilisant dans le milieu réactionnel une espèce réactive qui vient bloquer la réaction de polymérisation sans affecter le 15 rendement global de la réaction.

En outre, le premier procédé de préparation de l'invention permet de s'affranchir - lorsqu'on fait appel à un limiteur de chaîne - d'une étape du procédé du EP-B1-0 617 073 qui fait intervenir un composé 20 silylé monohalogéné, ce qui induit des temps de réaction plus courts ainsi que des économies substantielles de réactifs.

Dans le cas général, où l'on ne fait pas appel au limiteur de chaîne, alors le premier procédé de 25 préparation est le même que celui décrit dans le document EP-B1-0 617 073, c'est-à-dire que préalablement à l'hydrolyse finale, on traite le produit de réaction du réactif de GRIGNARD (IV) et du dihalogénure (VII) avec un monohalogénure.

30 L'invention concerne également le produit durci susceptible d'être obtenu par traitement thermique à

une température de 50 à 700°C du polymère décrit ci-dessus.

Le produit durci a une masse infinie. Il est avantageusement issu d'un polymère de masse en nombre 5 de 500 à 20 000 et en poids de 600 à 100 000.

Enfin, l'invention a également trait à une matrice pour composite comprenant le polymère décrit plus haut.

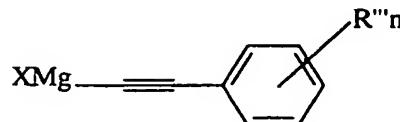
L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre donnée à titre 10 illustratif et non limitatif.

De manière détaillée, le premier procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)) selon l'invention est sensiblement analogue à celui décrits dans le 15 document EP-B1-0 617 073 à l'exception toutefois de la présence du substituant polysiloxène et de l'incorporation éventuelle dans ce mélange conformément à l'invention d'un agent limiteur de chaîne, du traitement final des polymères et éventuellement du 20 rapport molaire des réactifs organomagnésiens et dichlorosilane. On pourra donc, relativement aux conditions de ce procédé, se référer à ce document EP-B1-0 617 073 qui est incorporé à la présente à titre de référence.

25 Les réactifs de Grignard de formule (IV) mis en jeu dans le premier procédé de préparation selon l'invention sont notamment ceux décrits dans le document EP-B1-0 617 073 aux pages 5 à 7 (Formules (3) et (8) à (20).

L'agent limiteur de chaîne éventuel de formule (V) peut être un composé organomagnésien monoacétylénique de formule :

5



R''^n , X et n' ont déjà été définis ci-dessus.

10 Des exemples du monohalogénosilane sont donnés dans le brevet EP-B1-0 617 073 à la page 9 (formule (5)).

15 Des exemples des composés monoacétyléniques dont sont issus les organomagnésiens monoacétyléniques (V) sont les suivants : phénylacétylène, 4-éthynyltoluène 4-éthynylbiphényle, 1-éthynyl 4-méthoxybenzène.

20 Le réactif de Grignard (IV), éventuellement un mélange avec le composé limiteur de chaîne répondant à la formule ci-dessus est mis à réagir avec le dihalogénosilane de formule générale (VII).

Des exemples de tels dihalogénosilanes sont les dichlorosilanes décrits aux pages 7 à 9 du brevet EP-B1-0 617 093 et répondent notamment aux formules (21) à (26) donnés dans ce document. Cependant, il est à noter que fondamentalement selon l'invention l'un des substituants de ces dihalogénosilanes est obligatoirement H et l'autre substituant est un groupe spécifique polysiloxène, ce qui n'est pas le cas, dans le brevet susmentionné.

30 Les conditions de la réaction de polymérisation telles que le solvant, la durée de la réaction, la

température, etc... (à l'exclusion du "post-traitement") sont sensiblement les mêmes que celles décrites dans le document EP-B1-0 617 073 auquel il est fait référence en particulier à la page 14. Les seules 5 différences dans cette étape de polymérisation proprement dite concernent, outre le groupe spécifique polysiloxène, l'addition éventuelle d'un réactif supplémentaire limiteur de chaîne.

Les conditions de la réaction sont par ailleurs 10 sensiblement les mêmes.

Cependant et selon l'invention, de préférence, le rapport du nombre de fonction acétylénique par le nombre de fonctions halogènes portées par le silane doit être le plus proche possible de 1, et de 15 préférence de 0,9 à 1,1. Le rapport molaire de « phénylacétylène » par « diéthynylbenzène » est de préférence compris entre 0,01 et 1,5 et idéalement entre 0,25 et 1 (pourcentage de 1 à 60 %).

Ceci s'applique également au cas de la variante du 20 premier procédé dans lequel le limiteur de chaîne est un monohalogénosilane.

Selon l'invention, et dans le cas où l'on utilise 25 un limiteur de chaîne, quel qu'il soit, suite à la réaction de polymérisation, on effectue directement une étape finale d'hydrolyse, on s'affranchit donc dans ce cas d'une étape par rapport au procédé analogue de l'art antérieur en particulier dans le cas où le limiteur de chaîne est un organomagnésien.

En effet, dans le document EP-B1-0 617 073 on 30 réalise un post-traitement du polymère déjà préparé, dont la masse moléculaire est figée, par un

monohalogénosilane puis une hydrolyse. Il est à noter que, dans ce cas, le monohalogénosilane ne joue pas le rôle de limiteur de chaîne puisqu'il n'est pas au contraire de la présente invention - dans le cas 5 avantageux où l'on utilise un limiteur de chaîne - inclus dans le mélange réactionnel de départ et que son action n'a aucune influence sur la masse moléculaire du polymère.

Cependant, dans le cas le plus général de 10 préparation des polymères, selon l'invention, où l'on ne fait pas appel à un limiteur de chaîne, on opère de la même manière que dans le brevet EP, cité ci-dessus, avec traitement du produit de la polymérisation par un monohalogénosilane et hydrolyse.

15 Selon l'invention, en fin de réaction, le polymère (avec des groupes limiteurs de chaîne) est hydrolysé par un volume par exemple de 0,1 à 50 ml par gramme de polymère d'une solution acide par exemple environ 0,01 à 10 N d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

20 Le solvant idéal est le tétrahydrofurane. Dans ce cas, le mélange réactionnel est alors décanté et le solvant de la phase organique est substitué par un volume par exemple de 0,1 à 100 ml par gramme de polymère et idéalement de 1 à 10 ml par gramme de 25 polymère par tout type de solvant non miscible à l'eau, tels que le xylène, toluène, benzène, chloroforme, dichlorométhane ou alcane à plus de 5 carbones. Dans le cas d'une réaction conduite dans un solvant non miscible à l'eau, cette étape peut être supprimée. La 30 phase organique est alors lavée par exemple de 1 à 5 fois et de préférence 2 à 3 fois avec un volume d'eau

par exemple de 0,1 à 100 ml par gramme de polymère et idéalement de 1 à 10 ml par gramme de polymère, de façon à neutraliser la phase organique et d'en extraire toutes les impuretés telles que les sels de magnésium 5 et d'halogène. Le pH de la phase organique doit être de préférence compris entre 5 et 8 et idéalement entre 6,5 et 7,5. Après évaporation du solvant, le polymère est séché sous un vide compris entre 0,1 et 500 mbars sous une température comprise entre 20 et 150°C pendant un 10 temps compris entre 15 minutes et 24 heures.

Le second procédé de préparation des polymères de formule (I) est un procédé faisant appel à une déhydrogénération en présence d'un oxyde basique de métal.

15 Un tel procédé ne diffère du procédé analogue décrit dans les documents [1] et [4] ainsi que dans le document EP-B1-0 617 073 que par le fait qu'un agent limiteur de chaîne est éventuellement ajouté au mélange réactionnel et fondamentalement par la présence de 20 groupes polysiloxène dans l'un des réactifs.

Le mélange réactionnel comprend un composé de formule (X) par exemple : 1,3-diéthylnylbenzène et éventuellement un agent limiteur de chaîne qui dans ce second procédé est un monoacétylénique (XI) analogue à 25 celui déjà décrit plus haut pour le premier procédé.

Le composé (X), éventuellement ou mélange avec l'agent limiteur de chaîne réagit avec un trihydrosilane de formule (XII).

30 L'oxyde de métal basique utilisé est de préférence choisi parmi les oxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux, les oxydes de lanthanides, les oxydes de

scandium, yttrium, thorium, titane, zirconium, hafnium, cuivre, zinc, cadmium et leurs mélanges.

Des exemples de tels oxydes sont donnés dans le document EP-B1-0 617 073 aux pages 16 et 17 auxquels il 5 est fait ici explicitement référence. Ces oxydes peuvent être soumis à un traitement d'activation tel que décrit dans le brevet EP-B1-0 617 073.

Les produits durcis préparés par traitement thermique des polymères selon l'invention sont par 10 exemple produits en faisant fondre ce polymère ou en le dissolvant dans un solvant adéquat, puis en le mettant éventuellement sous la forme voulue et en le chauffant dans une atmosphère gazeuse d'air, d'azote ou de gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium.

15 La température du traitement va en général de 50 à 700°C, de préférence de 100 à 400°C et de préférence encore de 150 à 350°C, et le chauffage est réalisé généralement pendant une durée d'une minute à 100 heures.

20 La réaction de durcissement peut éventuellement être conduite en présence d'un agent durcissant et le polymère selon l'invention peut aussi être mélangé avec d'autres résines ou polymères.

Du fait de la structure analogue des polymères 25 selon l'invention et des polymères du document EP-B1-0 617 073, leur procédé de durcissement est sensiblement identique et l'on pourra se reporter à ce document page 17 pour plus de détails.

La préparation de composites à matrice organique 30 comprenant le polymère de l'invention est détaillée ci-après.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 Exemple 1

Préparation

poly([hexaméthyltrisiloxène]silylène éthynylène phénylène éthynylène)

10

Dans un ballon tricol de 1 litre placé sous argon, et contenant 6,4 g (263 mmol) de magnésium en poudre en suspension dans 100 ml de THF anhydre, 25,88 g (257 mmol) de bromoéthane en solution dans 100 ml de THF anhydre sont introduits goutte à goutte de façon à entretenir le reflux. Le reflux est maintenu pendant une heure après la fin de l'ajout. 14,1 g (113 mmol) de 1,3-diéthynylbenzène en solution dans 100 ml de THF anhydre sont alors introduits goutte à goutte et laissés sous agitation et sous reflux pendant une heure.

36,5 g (113 mmol) de dichloro-hexaméthyltrisiloxène-silane en solution dans 100 ml de THF anhydre sont alors introduits goutte à goutte sous reflux. La solution est alors laissée sous agitation et reflux pendant une heure. Le polymère ainsi formé est alors hydrolysé par ajout de 50 ml d'acide chlorhydrique à 35 % en masse en solution dans 100 ml d'eau. Le milieu réactionnel est séparé en deux fractions, l'une aqueuse, l'autre organique. La phase aqueuse subit alors un changement de solvant, le THF

étant remplacé par 200 ml de chloroforme. Le polymère en solution dans le chloroforme est alors lavé trois fois par 100 ml d'eau. La solution organique est ensuite déshydratée par passage sur un lit de sulfate 5 de magnésium. Le polymère est alors obtenu par évaporation du solvant. Le polymère est finalement purifié par séchage sous 0,4 mbar à 20°C. On obtient ainsi 34 g (rendement de 80 %) de polymère qui se présente sous forme d'une huile jaune.

10 La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 11 500 pour une masse moyenne en masse de 5 500 (polydispersité de 2,1). Ces masses ont été déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en polystyrène.

15

Exemple 2

Préparation du
poly([hexaméthyltrisiloxène]silylène éthynylène
20 phénylène éthynylène) à terminaison de chaîne de type
acétylène aromatique avec 20 % molaire de limiteur de
chaîne

Dans un ballon tricol de 1 litre placé sous argon,
25 et contenant 6,4 g (263 mmol) de magnésium en poudre en suspension dans 100 ml de THF anhydre, 25,88 g (257 mmol) de bromoéthane en solution dans 100 ml de THF anhydre, 25,88 g (257 mmol) de bromoéthane en solution dans 100 ml de THF anhydre sont introduits
30 goutte à goutte de façon à entretenir le reflux. Le reflux est maintenu pendant une heure après la fin de

l'ajout. Un mélange de 12,67 g (100,6 mmol) de 1,3-diéthynylbenzène et 2,56 g (25,1 mmol) de phénylacéthylène en solution dans 100 ml de THF anhydre sont alors introduits goutte à goutte et laissés sous agitation et sous reflux pendant une heure.

36,5 g (113 mmol) de dichloro-hexaméthyltrisiloxène-silane en solution dans 100 ml de THF anhydre sont alors introduits goutte à goutte sous reflux. La solution est alors laissée sous agitation et reflux pendant une heure. Le polymère ainsi formé est alors hydrolysé par ajout de 50 ml d'acide chlorhydrique à 35 % en masse en solution dans 100 ml d'eau. Le milieu réactionnel est séparé en deux fractions, l'une aqueuse, l'autre organique. La phase aqueuse subit alors un changement de solvant, le THF étant remplacé par 200 ml de chloroforme. Le polymère en solution dans le chloroforme est alors lavé trois fois par 100 ml d'eau. La solution organique est ensuite déshydratée par passage sur un lit de sulfate de magnésium. Le polymère est alors obtenu par évaporation du solvant. Le polymère est finalement purifié par séchage sous 0,4 mbar à 20°C. On obtient ainsi 33 g (rendement de 78 %) de polymère qui se présente sous forme d'une huile jaune.

La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 5 000 pour une masse moyenne en masse de 2 150 (polydispersité de 2,3). Ces masses ont été déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en polystyrène.

REFERENCES

[1] « New Highly Heat-Resistant Polymers containing Silicon : Poly(silyleneethynylenephenylene ethynylene)s » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M. et KAKIGANO T., *Macromolecules*, 1997, 30, pp. 694 - 701.

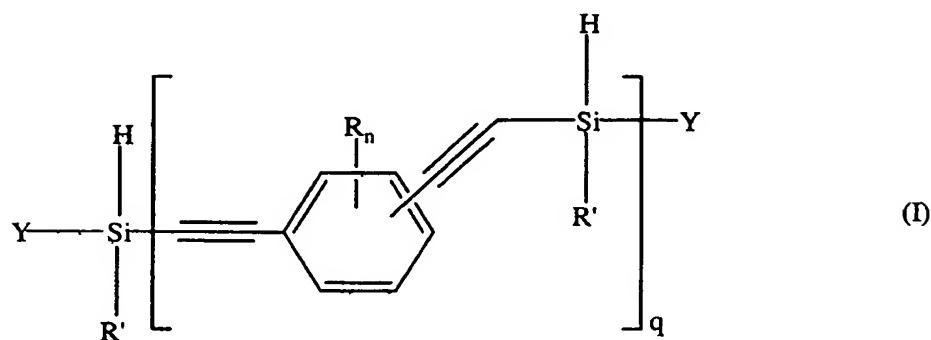
[2] CORRIU Robert J. P. et al., *Journal of polymer science : Part C : Polymer Letters*, 1990, 28, pp. 431 - 437.

[3] « Copper (I) chloride catalyzed cross dehydrocoupling reactions between silanes and ethynyl compounds. A new method for the copolymerization of silanes and alkynes » par Liu H. Q. ; HARROD J. F. *The Canadian Journal of Chemistry*, 1990, vol. 68, pp. 1 100 - 1 105.

[4] « A novel synthesis and extremely high Thermal stability of Poly[(phenylsilylene)-(ethynylene-1,3-phenylene ethynylene)] » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M., KAKIGANO T. ; *Macromolécules*, 1994, 27, pp. 7 917 - 7 919.

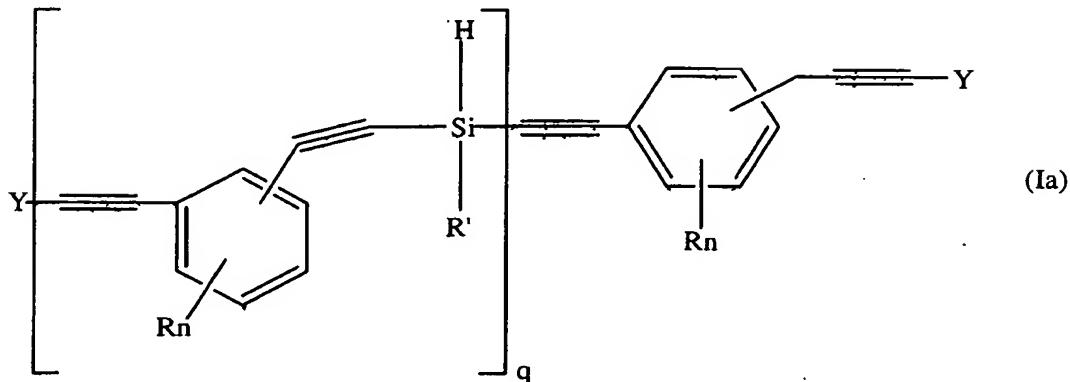
REVENDICATIONS

1. Polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)), ledit polymère
5 répondant à la formule (I) suivante :



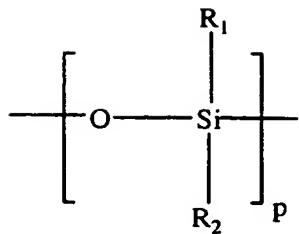
ou à la formule (Ia) suivante :

10



15 dans lesquelles le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1

à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, 5 propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié) ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe 10 cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de 15 carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ($-Si_2H_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou 20 plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un 25 groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 et q est un nombre entier de 1 à 40 ; R' représente



dans laquelle p est un nombre entier de 1 à 40 et R₁ et R₂ qui peuvent être identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, 5 un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un 10 groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R₁ et R₂ pouvant être remplacés par des 15 atomes d'halogènes, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R ; Y représente un atome 20 d'halogène, un atome d'hydrogène ou groupe issu d'un agent limiteur de chaîne.

2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel R₁ et R₂ sont identiques et représentent, de préférence, 25 un groupe alkyle de 1 à 20 C.

3. Polymère selon la revendication 2, dans lequel R₁ et R₂ sont un groupe méthyle.

4. Polymère de la formule (I) selon la
5 revendication 1, dans laquelle Y, qui est un groupe
issu d'un agent limiteur de chaîne, représente un
groupe de formule (II) :



10

dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

15

5. Polymère de la formule (Ia) selon la revendication 1, dans laquelle Y, qui est un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne, représente un groupe de formule (III) :

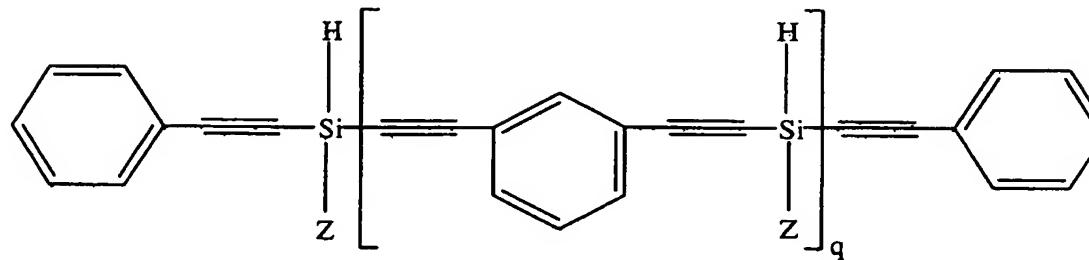
20



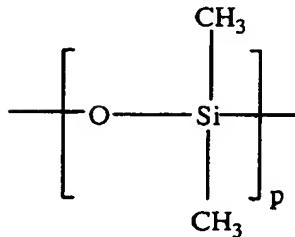
25

dans laquelle R_3 , R_4 et R_5 qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée pour R dans la revendication 1.

5 6. Polymère selon la revendication 1 répondant à la formule suivante :



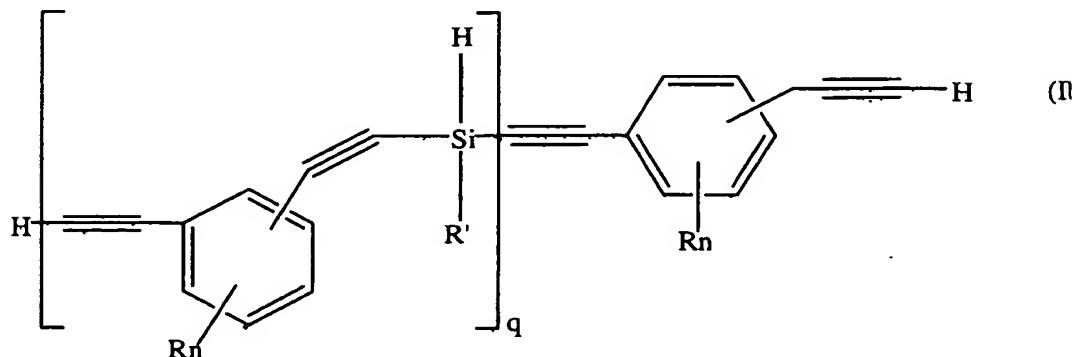
10 où Z est



q est un nombre entier de 1 à 40, et où p est un nombre entier de 1 à 40.

15 7. Polymère de masse moléculaire déterminée selon la revendication 1, susceptible d'être obtenu par hydrolyse d'un polymère de formule (Ia), dans lequel Y

est un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (Ib) suivante :



5

dans laquelle R, R', n et q ont la signification déjà donnée dans la revendication 1.

10 8. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport molaire des groupes Y, limiteurs de chaîne, de bout de chaîne aux motifs répétitifs éthynylènephénylène éthynylène polysiloxène(silylène) est de 0,01 à 1,5, de préférence
15 de 0,25 à 1.

9. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la proportion molaire des groupes Y, limiteurs de chaîne, de bout de chaîne
20 est de 1 à 60 %, de préférence de 20 à 50%

10. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 1 000 000.

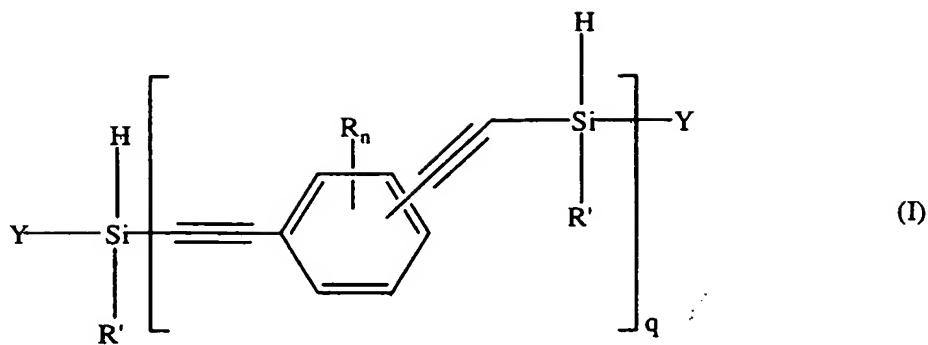
5 11. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 400 à 1 000 000.

10 12. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel Y est un groupe limiteur de chaîne, et dont la masse moléculaire moyenne en nombre est de 400 à 50 000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 100 000.

15 13. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ayant une viscosité de 0,1 à 500 mPa.s.

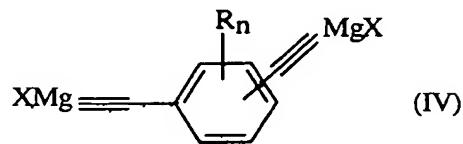
20 14. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ayant une température de transition vitreuse Tg de -250 à +10°C.

25 15. Procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), de préférence de masse moléculaire déterminée, portant éventuellement en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I) de la revendication 1 :



le dit procédé comprenant la réaction, d'un réactif de Grignard de formule générale (IV) :

5



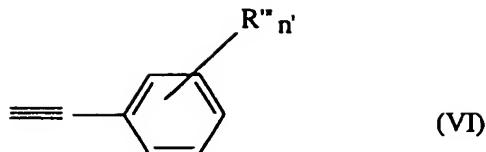
10

dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m ou p, et R et n ont la signification déjà donnée dans la revendication 1 pour la formule (I) et X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br ou I, 15 éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne de formule :

Y - MgX (V)

20 X ayant la signification déjà donnée ci-dessus, et Y est un groupe choisi parmi les groupes de formule :

49

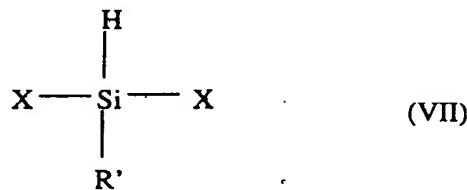


5

dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier ;

10 avec un dihalogénure de formule générale (VII) :

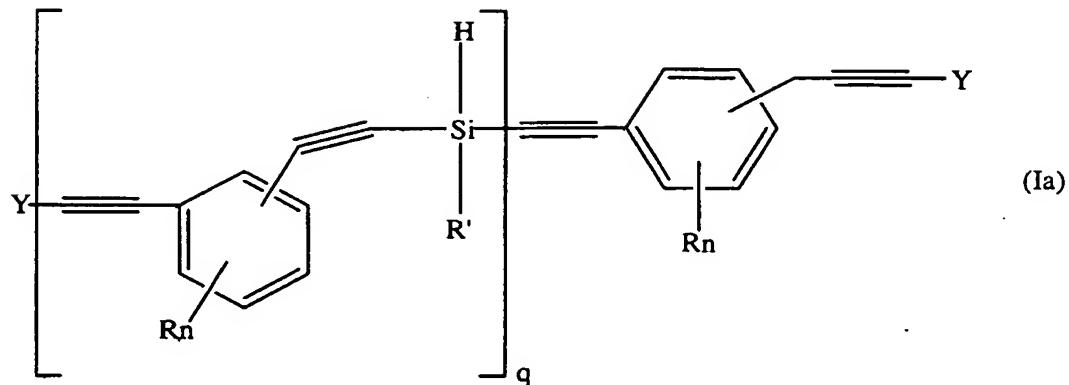
15



16 dans laquelle R' et X ont la signification déjà donnée
 20 dans la revendication 1, en présence d'un solvant
 aprotique, une étape éventuelle de traitement du
 produit de réaction des composés (IV) et (VII) dans le
 cas où la réaction n'implique pas d'agent limiteur de
 25 chaîne avec un monohalogénosilane, puis une étape
 d'hydrolyse, pour donner le polymère final de formule
 (I).

16. Procédé de préparation d'un polymère de
 poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), de
 30 préférence de masse moléculaire déterminée, portant
 éventuellement en bout de chaîne des groupes issus d'un

agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (Ia) de la revendication 1 :

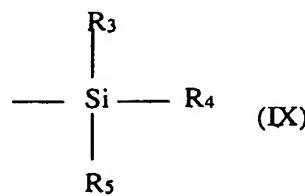


5

ledit procédé comprenant la réaction d'un réactif de GRIGNARD de formule générale (IV) tel que défini dans la revendication 15 et d'un dihalogénure de formule générale (VII), tel que défini dans la revendication 15, éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne de formule :



15 dans laquelle X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br ou I et Y est choisi parmi les groupes de formule :



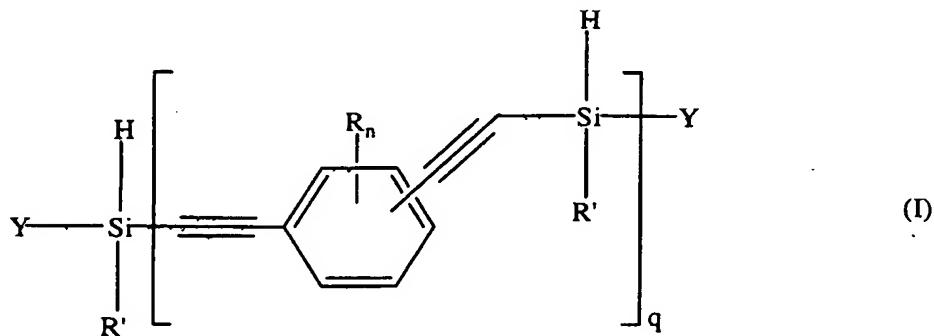
dans laquelle R_3 , R_4 et R_5 identiques ou différents, ont la signification déjà donnée pour R dans la revendication 1, en présence d'un solvant aprotique, pour donner le polymère final de formule (Ia).

5

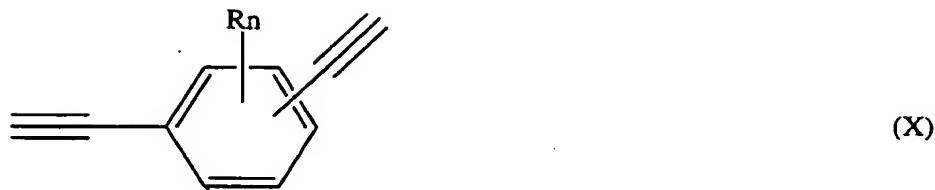
17. Procédé selon la revendication 16, comprenant, en outre, une étape finale d'hydrolyse, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (Ib) selon la revendication 7.

10

18. Procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène), de préférence de masse moléculaire déterminée, portant éventuellement en bout 15 de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I) de la revendication 1 :

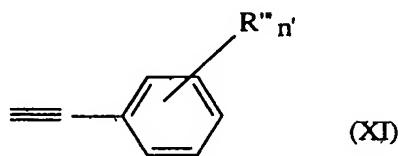


20 ledit procédé comprenant la réaction d'un composé de formule (X) :



5 dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m, ou p et R et n ont la signification déjà donnée dans la revendication 1 pour la formule (I), éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne de formule (XI) :

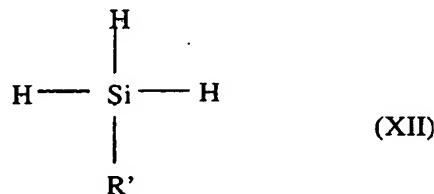
10



15

dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier avec un composé de formule 20 (XII) :

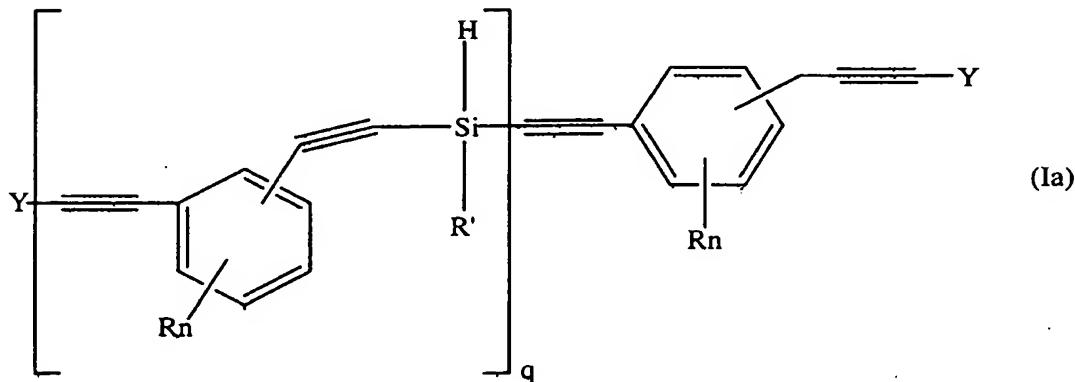
25



dans laquelle R' a la signification déjà donnée dans la revendication 1, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé final de formule (I).

5

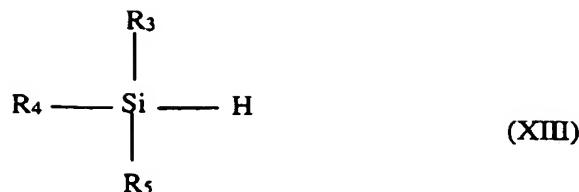
19. Procédé de préparation d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène polysiloxène(silylène)), de préférence de masse moléculaire déterminée, portant éventuellement en bout 10 de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (Ia) de la revendication 1 :



15

ledit procédé comprenant la réaction d'un composé de formule (X) déjà défini dans la revendication 18, avec un composé de formule (XII) déjà défini dans la revendication 18, éventuellement en mélange avec un 20 agent limiteur de chaîne (monohydrosilane) de formule (XIII) :

5



10 dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 identiques ou différents, ont la signification déjà donnée pour R dans la revendication 1, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé final de formule (Ia).

15 20. Procédé selon la revendication 19, comprenant, en outre, une étape finale d'hydrolyse, moyennant quoi, on obtient le polymère de formule (Ib) selon la revendication 7.

20 21. Procédé selon la revendication 15 ou la revendication 18, dans lequel le pourcentage molaire de l'agent limiteur de chaîne dans le mélange de composés diacétyléniques de formule (IV) ou (X) et de limiteur de chaîne est de 1 à 60 %, de préférence de 20 à 50%.

25 22. Produit durci susceptible d'être obtenu par traitement thermique à une température de 50 à 700°C du polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

30 23. Matrice pour composite comprenant le polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
nationalFA 596023
FR 0014460

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 06, 31 juillet 1995 (1995-07-31) & JP 07 076621 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 20 mars 1995 (1995-03-20) * abrégé *</p> <p>---</p>	1	C08G77/52
A,D	<p>EP 0 617 073 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 28 septembre 1994 (1994-09-28) * revendication 1 *</p> <p>-----</p>	1	
2			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
			C08G
Date d'achèvement de la recherche	Examinateur		
4 juillet 2001	Depijper, R		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		
EPO FORM 1503 12/99 (POUC14)			